Über Bleiverbindungen von Nitrophenolen

†

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt von

Heinrich Wippenhohn

aus Troisdorf.

*

Troisdorf (Bez. Köln) 1928

Berichterstatter: Professor Dr. W. Dilthey.

Meinen lieben Eltern

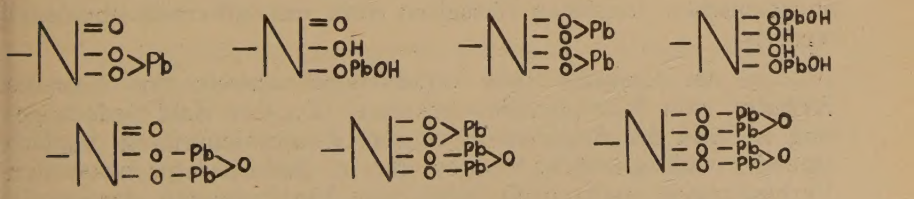
aus Dankbarkeit gewidmet.

Theoretischer Teil.

Das Phenol vermag mit Alkali- und Erdalkalimetallen zwar Salze zu bilden. Der Säurecharakter der Carbolsäure ist jedoch zu schwach ausgeprägt, als daß sie mit Schwermetallen beständige Verbindungen geben könnte. Durch Einführung negativer Gruppen in das Molekül des Phenols wird seine Acidität stark vergrößert, sodaß nitrierte Phenole beispielsweise imstande sind, auch mit Schwermetallen beständige Salze zu bilden.

Von den Schwermetallsalzen nitrierter Phenole bieten die Bleiverbindungen ein besonderes Interesse. Sie sind mehr oder weniger stark explosiv und daher sprengtechnisch wichtig. So wird das neutrale Bleisalz der Styphninsäure technisch dargestellt[1]) und im Gemisch mit Bleiazid als Initialzündsatz verwandt. Ferner ist das Bleioxyd in hohem Maße befähigt, sich an neutrale Bleisalze anzulagern und basische Bleisalze zu bilden, die auch als Molekülverbindungen aufgefaßt werden können. Die Tatsache nun, daß erst durch den Eintritt der Nitrogruppen in das Phenolmolekül dieses befähigt wird, mit Schwermetallen beständige Salze zu bilden, läßt die Vermutung aufkommen, daß die Nitrogruppen auch für die Fähigkeit der Nitrophenole, basische Salze zu bilden, verantwortlich sind. Die Wirkung der Nitrogruppen könnte dabei eine direkte oder eine indirekte sein. Im ersten Falle, bei einer direkten Bindung nämlich der Bleioxyd- bezw. -hydroxydmoleküle an die Nitrogruppen, wäre die einfachste Erklärung die, daß jede Nitrogruppe vermöge von Restaffinitäten ein oder ein halbes Bleioxydmolekül zu binden vermöchte.

Eine genauere Erklärung der Bindungsverhältnisse zwischen Bleioxydmolekül und Nitrogruppe gestatten die beiden Sauerstoffdoppelbindungen in der Nitrogruppe. Bei der Annahme, daß bei der Addition von Bleioxyd bezw. -hydroxyd an die Nitrogruppe eine oder beide Sauerstoffdoppelbindungen aufgerichtet werden, würde folgendermaßen zu formulieren sein:



[1]) D. R. P. 285902 (1914)

Die Addition von mehr als 2 Molekülen PbO bezw. $Pb(OH)_2$ an eine Nitrogruppe dürfte allerdings aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sein.

Bei einer direkten Bindung von PbO bezw. $Pb(OH)_2$ an die Nitrogruppen in der formulierten Art wäre schließlich noch denkbar, daß gewisse NO_2-Gruppen in Polynitrophenolen auf Grund ihrer relativen Stellung zu anderen Atomen oder Atomgruppen in bevorzugtem Maße befähigt wären, Bleioxyd bezw. -hydroxyd zu addieren. Aber diese Möglichkeit hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil das Nitrophenolbleimolekül doch sehr stark einseitig und asymmetrisch belastet werden würde.

Wie dem auch sei, bei einer direkten Bindung von PbO bezw. $Pb(OH)_2$ an die Nitrogruppen müßten die an ein neutrales Bleinitrophenolat addierten Moleküle Bleioxyd oder Bleihydroxyd in einem einfachen, durchsichtigen Verhältnis zu den im neutralen Bleisalz vorhandenen Nitrogruppen stehen.

Zweitens könnte die Wirkung der Nitrogruppen eine indirekte sein, die dann darin bestehen würde, daß das durch den Eintritt der NO_2-Gruppen acidifizierte Phenol gleichzeitig mit der Fähigkeit, beständige neutrale Schwermetallsalze zu bilden auch die Eigenschaft erhielte, basische Verbindungen bilden zu können. Dann würde die Additionsfähigkeit der neutralen Bleinitrophenolate zwar mit der Zahl der Nitrogruppen steigen, ohne daß jedoch die Summe der addierten Bleioxyd- oder -hydroxydmoleküle in einem einfachen direkten Verhältnis zur Zahl der Nitrogruppen zu stehen braucht. Die auf diese Weise erhaltenen Molekülverbindungen von neutralen Bleinitrophenolaten mit Bleioxyd bezw. Bleihydroxyd würden vollkommen ähnlich den anorganischen basischen Bleisalzen sein, bei denen ebensowenig wie hier theoretisch zu entscheiden ist, wieviel Mole PbO bezw. $Pb(OH)_2$ überhaupt und maximal gebunden werden können, und an welcher Stelle im Molekül die PbO- bezw. $Pb(OH)_2$-Gruppe lokalisiert ist.

Ob sich im einzelnen das Bleioxyd als solches oder als Hydrat an die neutralen Bleisalze der Nitrophenole anlagert, läßt sich theoretisch nicht vorhersagen und kann auch aus bekannten anorganischen basischen Bleisalzen nicht mit Sicherheit abgeleitet werden.

In der Literatur sind verschiedene neutrale und basische Bleisalze von Nitrophenolen bekannt. Da ihre Zahl jedoch gering ist und die Angaben über ihre Zusammensetzung vielfach einander widersprechen, wurden die in der Literatur bekannten Verbindungen nachgeprüft und neue Verbindungen dargestellt, und so wurde das Gebiet der Bleiverbindungen nitrierter Phenole erstmalig systematisch untersucht.

Praktischer Teil.

A. Allgemeines.

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit erstreckten sich auf die Bleiverbindungen der Mono-, Di- und Polynitrophenole, und von diesen wieder auf ein- und mehrwertige Phenole.

Die Darstellung und die Identifizierung der neutralen Bleisalze bot im allgemeinen keine Schwierigkeit. Um so verwickelter lagen die Verhältnisse bei den Untersuchungen der basischen Bleisalze, d. h. der Molekülverbindungen von Bleioxyd bezw. Bleihydroxyd mit den Neutralsalzen.

Die in der organischen Chemie mit großem Erfolg angewandte thermische Analyse zum Nachweis und zur Identifizierung insbesondere von Molekülverbindungen konnte bei den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht angewandt werden, weil bei den Molekülverbindungen der beschriebenen Art der Schmelzpunkt über dem Zersetzungspunkt liegt. Dadurch war die Arbeitsweise in der Art vorgezeichnet, daß die Molekülverbindungen isoliert und dann identifiziert und charakterisiert werden mußten.

Die Darstellung der Verbindungen in reiner Form war dadurch sehr erschwert, daß es nicht möglich war, die Molekülverbindungen irgendwie zu reinigen, weil ein geeignetes Lösungsmittel nicht gefunden werden konnte. Es wurden Löslichkeitsversuche gemacht mit: Aceton, Acetonitril, Aether, Aethylalkohol, ammoniakalischer Ammonacetatlösung, Benzol, Benzonitril, Benzoylchlorid, Bleiessiglösung, 5%iger Bleizuckerlösung, Chinolin, Chloroform, Dekahydronaphthalin, Eisessig, Essigester, aromatischen Estern, Essigsäureanhydrid, Glycerin, Kresol, Methylalkohol, Milchsäure, 54,4 und 100%iger Natriumacetatlösung, Nitrobenzol, Nitromethan, Petroläther, Phenol, Propionsäure, Pyridin, Tetrachloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrahydronaphthalin, Toluol, Trichloräthylen, Wasser.

Alle angeführten Lösungsmittel konnten praktisch nicht verwertet werden, weil die Molekülverbindungen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, in ihnen sehr wenig löslich oder meistens unlöslich sind oder aber sich nur unter Zersetzung lösen. Die relativ größte Löslichkeit besitzen die Molekülverbindungen in Wasser, und zwar ist die Löslichkeit im allgemeinen um so größer, je niedriger der Bleigehalt der Verbindung ist. Mit steigendem Bleigehalt fällt die Löslichkeit.

Es mußten deshalb solche Darstellungsmethoden gesucht werden, die sofort ein möglichst reines Produkt lieferten, und, da ein Urteil über die Reinheit eines Körpers nur dann mit Sicherheit gefällt werden kann, wenn der Körper möglichst grobkristallin erhalten wird, wurde stets angestrebt, die Molekülverbindungen in grobkristalliner Form zu erhalten.

So einfach die Darstellung der Molekülverbindungen auf den ersten Blick scheint, so schwierig ist sie in praxi.

Die einfachste Art der Darstellung wäre die, die wäßrige Lösung der Nitrophenole mit der entsprechenden Menge Bleioxyd oder Bleihydroxyd zu versetzen und bei gewöhnlicher Temperatur zu schütteln oder zu kochen. Diese Art der Darstellung wendet die Akt.-Ges. Lignose, Berlin [1]) an zur Darstellung normaler Bleisalze und zur Herstellung von „Bleioxydadditionsprodukten an normale Bleisalze aromatischer Polynitroverbindungen mit Säurecharakter." Es hat sich gezeigt, daß diese Methode zur Darstellung einiger neutraler Bleisalze und des zweifach basischen Bleipikrats mit Erfolg angewandt werden konnte. Behandelt man jedoch allgemein ein Nitrophenol mit überschüssigem Bleioxyd, um basische Salze zu erhalten, so versagt diese Methode. Es konnten weder in der Kälte noch auch in der Hitze reine Körper erhalten werden, vielmehr wurden stets Gemenge der verschiedensten Molekülverbindungen erhalten, die sich weder voneinander noch von evtl. vorhandenem überschüssigem Bleioxyd oder -hydroxyd trennen und so rein darstellen lassen. Diese Tatsache findet wohl leicht dadurch ihre Erklärung, daß die Molekülverbindungen und das Bleioxyd eine zu geringe Löslichkeit besitzen. Das überschüssige Bleioxyd oder -hydroxyd durch Kochen mit Bleizuckerlösung herauszulösen, war deshalb nicht durchführbar, weil die Molekülverbindungen durch Kochen mit Bleizuckerlösung abgebaut werden.

Eine bessere Methode zur Darstellung der Molekülverbindungen ist vielleicht dann gegeben, wenn es gelingt, das Bleioxyd in löslicher Form im Ueberschuß zu verwenden. Denn in diesem Falle kann das Reaktionsprodukt nicht durch Bleioxyd verunreinigt sein. Lösliches Bleioxyd ist in Form von Bleiessiglösung leicht zugänglich, und nach dem Schema: Nitrophenol + $Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$ ——————> (neutrales Bleisalz $\cdot x\, Pb(OH)_2$) könnte man die Bildung der Molekülverbindungen erwarten. Aber auch die mit Bleiessiglösung angestellten Versuche führten zu keinem Erfolg. Es konnten keine einheitlichen Verbindungen erhalten werden.

---

[1]) C. 1924 I, 2632 u. C. 1925 I, 2484.

Die relativ beste Methode ist die, durch doppelten Umsatz nach dem Schema: 2 (neutrales Na-Salz) + 2 x NaOH + (x + 1) $Pb(NO_3)_2$ ——————> (neutrales Bleisalz · x $Pb(OH)_2$) zum Ziel zu kommen. Es wurde in der Weise verfahren, daß zu der wäßrigen Bleinitrat- oder Bleizuckerlösung unter Rühren und bei höherer Temperatur das Alkalisalz des Nitrophenols mit einem berechneten Ueberschuß an Base zugegeben wurde. An einem Beispiel wurde experimentell gefunden, daß die entstehende Molekülverbindung um so reiner und schöner kristallisiert erhalten wird, je höher die Versuchstemperatur, je geringer die Konzentration ist und je langsamer die Komponenten zusammengegeben werden. Ferner kann es nicht gleichgültig sein, ob die alkalische Nitrophenollösung in die Bleisalzlösung gegeben wird oder umgekehrt. Läßt man nämlich die Bleisalzlösung in die Nitrophenollösung, die einen berechneten Ueberschuß an Base enthält, eintropfen, so wird alles Blei, das in die Lösung eintropft, als Hydroxyd ausgefällt, das sich dann in der überschüssigen Lauge löst. Beim weiteren Zusatz der Bleisalzlösung entsteht dann schließlich Bleihydroxyd, das aber sofort von dem Nitrophenol gebunden wird. Hierbei bleibt es natürlich dem Zufall überlassen, wieviel Mole Bleioxyd bezw. -hydroxyd von dem neutralen Bleisalz gebunden werden, und, da die Molekülverbindungen schwer löslich sind, scheiden sie sich aus der Lösung aus und können sich deshalb nicht weiter am Umsatz beteiligen. Man wird also auf diese Weise keine einheitlichen Körper erhalten können, was durch Versuche bestätigt werden konnte.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die Nitrophenollösung mit dem entsprechenden Ueberschuß an Base in die Bleisalzlösung gegeben wird. Es entsteht gerade nur immer soviel Bleihydroxyd, als der gesuchten Molekülverbindung entspricht. Daraus folgt, daß, da die Verbindungen sehr schwer löslich sind, auf diese Weise in den allermeisten Fällen einheitliche Verbindungen erhalten werden, die höchstens durch Bleihydroxyd verunreinigt sind. Bei dieser Darstellungsweise ist aber noch zu beachten, daß man bei Anwendung der theoretischen Mengenverhältnisse nicht immer reine, einheitliche Verbindungen erhält. Durch praktische Versuche mußte deshalb in jedem einzelnen Falle das praktisch richtige Mengenverhältnis gesucht werden.

Schließlich wurde gefunden, daß man bei der Darstellung neutraler und einfach basischer Salze vorteilhaft einen geringen Ueberschuß an Nitrophenol und anstelle von Bleizucker Bleinitrat anwendet.

Die Darstellung reiner neutraler und einfach basischer Salze gelang in vielen Fällen durch Eingießen einer heißen, wäßrigen Lösung von Bleizucker in die ebenfalls heiße, wäßrige Lösung des Nitrophenols.

Alle dargestellten Molekülverbindungen sind gefärbt (hellgelb bis tiefbraun). Zu ihrer weiteren Identifizierung diente die Kristallform, soweit diese festzustellen war, ferner die Bleibestimmung, die in der Weise ausgeführt wurde, daß die Verbindung im gewogenen Tiegel mit Salpetersäure zersetzt und mit Schwefelsäure abgeraucht wurde. Zur Analyse konnten stets die lufttrockenen Substanzen eingewogen werden, weil alle untersuchten Molekülverbindungen in Wasser schwer oder gar unlöslich und deshalb auch nicht hygroskopisch sind. Verschiedene der dargestellten, an der Luft getrockneten Verbindungen zeigten während längeren Liegens im Chlorcalciumexsiccator keinen Gewichtsverlust.

Wegen der Schwerlöslichkeit der dargestellten Verbindungen konnte im allgemeinen das Molekulargewicht nicht bestimmt werden.

Das Kristall- bezw. Hydratwasser konnte nicht immer bestimmt werden, obwohl die Trocknungsversuche bei 150° und z. T. bei Hochvacuum vorgenommen wurden. Höher als 150° mit der Temperatur zu gehen schien nicht geboten, weil bei dieser Temperatur leicht Zersetzung eintritt. In einem Falle, beim zweifach basischen Pikrat, trat bei 145° Detonation ein. Ein Unterschied zwischen Kristall- und Hydratwasser hinsichtlich der Haftfestigkeit wurde im allgemeinen nicht festgestellt.

Die Bestimmung der wichtigsten Konstanten, des Schmelzpunktes nämlich, kam nicht in Frage, weil, wie erwähnt, der Schmelzpunkt über dem Zersetzungspunkt liegt. Die Zersetzung erfolgt explosionsartig.

Es wurde zwar versucht, anstelle des Schmelzpunktes geeignete andere Konstanten, nämlich den Verpuffungspunkt und die Empfindlichkeit unter dem Fallhammer zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch in Uebereinstimmung mit der Literatur[1]), daß die Konstanten des Verpuffungspunktes und der Empfindlichkeit unter dem Fallhammer viel zu sehr von der physikalischen Beschaffenheit (Kristallgröße und -form) des Körpers und von äußeren Bedingungen abhängen, als daß sie in diesem Zusammenhang von Interesse sein könnten.

[1]) A. Stettbacher, Die Schieß- und Sprengstoffe, Leipzig 1919 S. S. 276 und 279.

B. Spezielles.

I. Abschnitt.

Die Bleiverbindungen der Mononitrophenole.

1. Verbindungen mit o-Nitrophenol.

Nach Post-Mehrtens[1]) existiert die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$. A. E. Goddard und J. B. Ward[2]) erhielten die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 \cdot 2PbO$ als braunoranges Pulver. Ein neutrales Bleisalz des o-Nitrophenols ist in der Literatur nicht bekannt, wie überhaupt neutrale Bleisalze von keinem Mononitrophenol und keinem Dinitrophenol dargestellt sind. „Fritsche[3]) hat verschiedene basische Bleisalze untersucht. Ein neutrales Salz konnte er nicht herstellen. Dumas[4]) beschreibt ebenfalls verschiedene basische Bleisalze. Aber auch er konnte kein neutrales Salz erhalten." (Post-Mehrtens[5]).

Der Versuch, ein neutrales Bleisalz des o-Nitrophenols zu erhalten, verlief negativ. Statt des neutralen Bleisalzes wurde das einfach basische von der Formel $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ erhalten.

Beim Versuch, eine höher basische Verbindung zu erhalten, bildete sich wieder das einfach basische Salz von obenstehender Formel. A. E. Goddard und J. B. Ward hatten aus o-Nitrophenol und Bleiacetat die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 \cdot 2PbO$ erhalten. Ihre Angabe konnte nicht bestätigt werden. Aus einer Lösung von 1,4 g o-Nitrophenol und 6,6 g Bleizucker in 220 ccm heißem Wasser schied sich beim Erkalten o-Nitrophenol aus.

Es konnte also nur die Angabe von Post-Mehrtens bestätigt werden.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$.

Dieses einfach basische Bleisalz wurde erhalten bei folgendem Versuch, ein neutrales Salz darzustellen:

7 g o-Nitrophenol und 2 g NaOH in 300 ccm heißem Wasser wurden in eine siedende Lösung von 8,2 g Bleinitrat in

---

[1]) B. 8, 1552 (1875)
[2]) C. 1922 III, 355.
[3]) Ann. Ch. u. Ph. 110, 163.
[4]) Ann. Ch. u. Ph. 52, 346.
[5]) B. 8, 1553 (1875)

200 ccm Wasser eintropfen gelassen. Ein Teil des Phenols verharzte. Aus der heißen Lösung kristallisierte beim Erkalten das Bleisalz in rotorangen Nadeln aus.

0,2042 g gaben 0,1718 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$	Gef.
Pb	57,20	57,47

2. Verbindungen mit m-Nitrophenol.

Post-Mehrtens[1]) erhielten die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ als orangeroten, flockigen Niederschlag. Nach A. E. Goddard und J. B. Ward[2]) existieren die Verbindungen $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot PbO$ u. $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot 2PbO \cdot C_6H_4(NO_2)OPbOH$ von denen jene als schwachgelbes kristallinisches Pulver, diese als stumpfgelbes Pulver erhalten wurde.

Darstellungsversuche eines neutralen und basischen Bleisalzes des m-Nitrophenols.

Zur Darstellung eines neutralen oder einfach basischen Salzes wurde eine Mischung von 0,5 g m-Nitrophenol und 3,3 g Bleizucker in 120 ccm heißem Wasser gelöst. Die Lösung blieb auch beim Erkalten klar. Beim Abdampfen im Vacuum über Natronkalk schied sich m-Nitrophenol aus.

Beim Zusammengeben heißer alkoholischer Lösungen von m-Nitrophenol und Bleizucker blieb die Lösung klar. Beim Abkühlen schied sich Bleizucker aus.

Es wurde dann weiter versucht, durch doppelten Umsatz mit einer berechneten Menge überschüssiger Natronlauge ein einfach basisches Salz zu erhalten. Es wurden jedoch immer Verbindungen erhalten, die durch Bleihydroxyd verunreinigt waren, obgleich schon ein beträchtlicher Unterschuß an Natronlauge angewandt wurde. Die Darstellungsversuche mit Bleiessiglösung führten auch zu keinem Erfolg. Der folgende Versuch zeitigte das beste Ergebnis:

Zu der Lösung von 0,5 g m-Nitrophenol in 75 ccm heißem Wasser wurde die Lösung von 10 g Bleizucker in 30 ccm heißem Wasser eingegossen. Die klare Lösung wurde mit Ammoniak versetzt, bis eben ein Niederschlag ausfiel. Dann wurde zum Sieden erhitzt, filtriert und in einem mit einem Natronkalkrohr verschlossenen Erlenmeyer erkalten gelassen.

I. 0,2840 g gaben 0,2420 $PbSO_4$
II. 0,1727 g gaben 0,1477 $PbSO_4$

---

[1]) B. 8, 1552 (1875)
[2]) C. 1922 III, 335.

	Ber. für $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot PbO$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	58,55	58,21	58,42

Ob das analysierte Produkt, dem gemäß der Analyse die Formel $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot PbO$ zukommt, rein war, konnte bei der amorphen Beschaffenheit nicht entschieden werden. Die Schwierigkeit, eine reine Verbindung darzustellen, findet wohl leicht dadurch eine Erklärung, daß m-Nitrophenol nur ganz schwachen Säurecharakter hat[1]), und daß infolgedessen das basische Bleisalz sehr leicht hydrolytisch gespalten wird, wodurch die eine unlösliche Komponente — Bleihydroxyd — leicht verunreinigend wirkt.

Die in der Literatur angeführten Bleiverbindungen des m-Nitrophenols konnten also nicht erhalten werden, bis auf die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot PbO$, die aber nicht kristallisiert und rein erhalten wurde.

3. Verbindungen mit p-Nitrophenol.

Fritzsche[2]) beschreibt die Verbindung $2\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$, Fritzsche[2]) und Post-Mehrtens[3]) die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 4H_2O$, und A. E. Goddard und J. B. Ward[4]) berichten über die Körper $4\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$ und $2\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$.

Die Molekülverbindung $3\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$.

Diese Verbindung des neutralen Blei-p-Nitrophenolats mit p-Nitrophenol konnte leicht aus p-Nitrophenol und Bleizucker in folgender Weise erhalten werden:

Die siedende Lösung von 50 g Bleizucker in 100 ccm Wasser wurde in die ebenfalls siedende Lösung von 13,9 g p-Nitrophenol in 150 ccm Wasser eingegossen. Beim Erkalten schieden sich große gelbe Nadeln aus.

I. 0,4222 g gaben 0,2403 $PbSO_4$
II. 0,2113 g gaben 0,1207 $PbSO_4$

	Ber. für $3\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	39,15	38,88	39,02

Die Darstellung der letzteren Molekülverbindung wurde mehrmals wiederholt.

---

[1]) Post-Mehrtens, B. 8, 1551; Beilstein (4. Aufl.) S. 223.
[2]) J. f. pr. (1) 75, 268; A. 110, 161.
[3]) loco citato.
[4]) loco citato.

I. Wiederholung:

I. 0,2229 g gaben 0,1271 $PbSO_4$
II. 0,2011 g gaben 0,1144 $PbSO_4$

Gef.

I.	II.
38,95	38,86

II. Wiederholung:

I. 0,2476 g gaben 0,1432 $PbSO_4$
II. 0,2250 g gaben 0,1302 $PbSO_4$

Gef.

I.	II.
39,51	39,53

Aus der Analyse geht hervor, daß der erhaltenen Verbindung die Formel $3\,[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$ zukommen muß. Fritzsche erhielt bei derselben Darstellungsweise ebenfalls hellgelbe Nadeln, bei deren Analyse er einen Bleigehalt von 39,22% fand. Theoretisch berechnen sich für die obenstehende Formel 39,15% Pb. Fritzsche sagt aber: „Das saure Salz enthält auf 4 Aequivalente Blei 5 Aequivalente Isonitrophensäure" und gibt der Verbindung die Formel $4\,C_{12}H_4PbNO_6 + C_{12}H_5NO_6$. Zweifelsohne ist das von Fritzsche beschriebene Salz mit dem oben formulierten identisch.

Die erhaltene Molekülverbindung wird durch Kochen mit 96%igem Alkohol zersetzt. Eine Substanzprobe lieferte nach dem Kochen während 30 Minuten mit 96%igem Alkohol folgende Analysendaten:

I. 0,2217 g gaben 0,1948 $PbSO_4$
II. 0,2636 g gaben 0,2312 $PbSO_4$

Gef.

I	II
60,02	59,91

Das mit Alkohol behandelte Produkt mit einem Bleigehalt von 60,02% wurde nochmals 30 Minuten mit gewöhnlichem Alkohol gekocht.

0,1676 g gaben 0,1692 $PbSO_4$ = 68,96% Blei.

Nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol war der Bleigehalt noch höher:

0,1690 g gaben 0,1776 $PbSO_4$ = 71,79% Blei.

0,5 g der Molekülverbindung wurden ca. 1 Stunde mit wasserfreiem Benzol gekocht.

0,1931 g gaben 0,1104 $PbSO_4$ = 39,06% Blei.

In siedendem wasserfreien Benzol ist der Körper also beständig.

Einfach basisches Bleisalz.

$[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Durch doppelten Umsatz mit Natronlauge wurde die Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ in Form hellgelber Kristalle erhalten. Beim Erwärmen der Substanz auf 120° wandelte sich die Farbe in rot um. Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz läßt auf den Verlust eines halben Moleküls Wasser schließen. Es wurde ein Bleigehalt von 56,12% gefunden. Fritzsche[1]) findet bei der von ihm dargestellten und bei 120° getrockneten Verbindung 56,50% Pb. Er hat also offenbar dieselbe Verbindung in Händen gehabt, die aber im Gegensatz zu seiner Angabe statt 4 nur $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthält.

Das Kristallwasser ließ sich nicht bestimmen. Beim längeren Erwärmen auf 150° trat langsame Zersetzung ein, kenntlich durch Schwarzfärbung und allmähliches Verkohlen. Die erwähnte Verbindung $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ war lufttrocken zur Analyse eingewogen worden. Um dem Einwand zu begegnen, diese Substanz sei infolge des Wassergehalts der Luft nicht analysentrocken gewesen, wurde eine Substanzprobe während 72 Stunden im Chlorcalciumexsiccator gelagert. Der Gewichtsverlust betrug 0%.

In Uebereinstimmung mit Fritzsche wurde die Molekülverbindung $3\ [C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$ dargestellt. Im Gegensatz zu Fritzsche und Post-Mehrtens wurde gefunden, daß das einfach basische Bleisalz des p-Nitrophenols mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser kristallisiert. Die Angaben von A. E. Goddard und J. B. Ward konnten nicht bestätigt werden.

Ein zweifach basisches Salz wurde nicht erhalten.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Die Lösung von 1,6 g p-Nitrophenol (15% Ueberschuß) und 0,8 g NaOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren in die heiße Lösung von 4 g Bleinitrat in 200 ccm Wasser eintropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt bestand aus hellgelben Kristallen.

I. 0,2126 g gaben 0,1717 $PbSO_4$
II. 0,1432 g gaben 0,1155 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
	$[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$	I.	II.
Pb	55,14	55,13	55,10

Bei der Wiederholung der letzten Darstellungsweise wurde dasselbe Produkt erhalten.

---

[1]) J. pr. (1) 75, 273.

0,2115 g gaben 0,1721 $PbSO_4$ = 55,58% Pb.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten Kristalle derselben Art aus.

0,2138 g gaben 0,1733 $PbSO_4$ = 55,37% Pb.

0,3737 g, lufttrocken, erlitten über $CaCl_2$ (72 Std.) keinen Gewichtsverlust.

0,7910 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0130 g

Ber. für $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$		Gef.
$2\frac{1}{2}$ H_2O	5,98	
$\frac{1}{2}$ H_2O	1,20	1,64

Der bei 120° getrocknete Körper wurde nochmals analysiert:

0,2062 g gaben 0,1694 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + H_2O$		Gef.
Pb	55,81	56,12

0,2432 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0050 g = 2,06%
0,2432 g, lufttrocken, verloren bei 180° 0,0090 g = 3,70%.

II. Abschnitt.

Die Bleiverbindungen der Dinitrophenole.

1. Verbindungen mit 2,6-Dinitrophenol.

In der Literatur ist die Verbindung $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot PbO$[1]) bekannt.

Abweichend von dieser Literaturangabe wurde die Verbindung $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$ in Form von hellgelben Nädelchen erhalten. Dieser Körper verliert weder Wasser im Chlorcalciumexsiccator noch auch über Schwefelsäure im Vacuum. Zwei Stunden auf 150° erhitzt betrug der Gewichtsverlust nur 0,82%.

Ein höher basisches Salz konnte nicht erhalten werden.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$.

Zu der heißen Lösung von 0,5 g 2,6-Dinitrophenol in 100 ccm Wasser wurde eine heiße Lösung von 3,3 g Bleizucker in 10 ccm Wasser zugesetzt. Beim Abkühlen fielen hellgelbe Nädelchen aus.

I. 0,1433 g gaben 0,1067 $PbSO_4$
II. 0,1325 g gaben 0,0987 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	50,88	50,86	50,89

[1]) Post-Mehrtens, B. 8, 1552, 1554 (1875)

Bei der Wiederholung des Versuches wurde derselbe Körper in Form goldgelber Nadeln erhalten.

I. 0,1636 g gaben 0,1213 $PbSO_4$
II. 0,1895 g gaben 0,1405 $PbSO_4$

Gef.	
I.	II.
50,65	50,65

0,4124 g, lufttrocken, verloren über H_2SO_4 bei 12 mm Druck 0,0004 g = 0,097%.

0,4124 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0022 g = 0,53%.

0,4124 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0034 g = 0,82%.

2. Verbindungen mit 2,4-Dinitrophenol.

Hübner-Schneider[1]) beschreiben die Darstellung und die Eigenschaften der Verbindung $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 4H_2O$, die sie als goldgelbe Spieße erhalten hatten. Post-Mehrtens[2]) führen ein einfach basisches Salz des 2,4-Dinitrophenols von derselben Zusammensetzung an.

Die angestellten Versuche bestätigen die Literaturangaben. Eine Bestimmung des Kristallwassers ergab bei 150° 9,35%. Es berechnen sich für die obenstehende Formel 10,12%. Trocknungsversuche über 150° waren nicht durchführbar.

Eine höher basische Verbindung konnte auch hier nicht erhalten werden.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 4H_2O$.

Eine heiße Lösung von 0,5 g 2,4-Dinitrophenol in 100 ccm Wasser wurde in die ebenfalls heiße Lösung von 3,3 g Bleizucker in 10 ccm Wasser eingegossen. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich goldgelbe Nadeln aus.

I. 0,1518 g gaben 0,1042 $PbSO_4$
II. 0,1804 g gaben 0,1233 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 4H_2O$		I.	II.
Pb	46,72	46,89	46,69

Eine Lösung von 2 g 2,4-Dinitrophenol in 200 ccm Wasser, die 0,8 g NaOH enthielt, wurde unter Rühren bei 95—100° in die Lösung von 4 g Bleinitrat in 200 ccm Wasser eintropfen gelassen. Es fielen lange, hellgelbe, faserige Kristalle aus.

---

[1]) Z. 1871, 526; A. 167, 98 (1873)

[2]) loco citato.

0,3650 g gaben 0,2506 $PbSO_4$ = 46,90% Pb.
0,4473 g, lufttrocken, verloren über $CaCl_2$ 0,0003 g = 0,06%
0,2482 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0232 g

Ber. für $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + 4H_2O$	Gef.
$5H_2O$ 10,12	9,35

Beim Versuch, bei 180° zu trocknen, verkohlte die Substanz.

3. Verbindungen mit 3,5-Dinitrophenol.

Das 3,5-Dinitrophenol war nach A. Hantsch[1]) aus dem symmetrischen Trinitrobenzol über das 3,5-Dinitroanisol erhalten worden. Ueber Bleiverbindungen mit 3,5-Dinitrophenol ist in der Literatur nichts bekannt.

Aus dem freien Phenol und Bleizucker in Wasser wurde das einfach basische Bleisalz von der Formel $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ in gelben Nadeln erhalten.

Die Substanz erlitt während 24 Stunden über Schwefelsäure im Vacuum einen Gewichtsverlust von 0,065%. Sowohl die zur Bleibestimmung als auch die zur Bestimmung der Feuchtigkeit eingewogene Substanzprobe war an der Luft getrocknet worden. Aus der Lagerung über Schwefelsäure im Vacuum und dem dabei erlittenen Gewichtsverlust geht hervor, daß die lufttrockene Substanz keine Feuchtigkeit aus der Luft mehr enthielt.

Das Kristallwasser konnte nicht bestimmt werden.

Beim Versuch, eine höher basische Verbindung zu erhalten, schied sich ein dicker, voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, der kein einheitliches Aussehen zeigte und deshalb auch nicht weiter analysiert wurde.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

In die Lösung von 0,5 g 3,5-Dinitrophenol in 100 ccm heißem Wasser wurde eine heiße Lösung von 3,3 g Bleizucker in 10 ccm Wasser eingegossen. Beim Abkühlen schieden sich hellgelbe Nädelchen aus.

I. 0,1568 g gaben 0,1156 $PbSO_4$
II. 0,1177 g gaben 0,0866 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$	Gef. I.	Gef. II.
Pb 50,32	50,36	50,26

Bei einem zweiten Versuch, der in derselben Weise durchgeführt wurde, wurde derselbe Körper erhalten.

0,1783 g gaben 0,1316 $PbSO_4$ = 50,42% Pb.

---

[1]) B. 40, 341 (1907)

Das Reaktionsprodukt eines dritten Versuchs hatte dieselbe Zusammensetzung.

0,2040 g gaben 0,1504 $PbSO_4$ = 50,35%.

0,6122 g, lufttrocken, verloren über H_2SO_4 bei 12 mm Druck 0,0004 g = 0,065%

0,6122 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0022 g = 0,36%

0,6122 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0034 g 0,56%

Ber. für $[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$

$\frac{1}{2}H_2O$ 1,08

4. Verbindungen mit Pikraminsäure.

(2,4-Dinitro-6-Amino-Phenol).

Die Pikraminsäure wurde nach J. Lea[1]) in folgender abgeänderter Weise erhalten:

Eine durch Kochen von 96,2 g Natriumsulfid und 12,8 g Schwefel in 90 ccm Wasser erhaltene Lösung läßt man in die Lösung von 91,6 g Pikrinsäure und 57,3 g kristallisierter Soda in 300 ccm Wasser einlaufen, wobei der Zulauf so geregelt wird, daß die Temperatur auf ungefähr 80° bleibt. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt das Natriumpikramat ab und wäscht mit wenig Wasser. Dann wird das Natriumsalz in ca. 500 ccm Wasser gelöst, filtriert und die Lösung bis zum Auskristallisieren eingedampft. Nach Zusatz von 30 ccm Eisessig kocht man auf und läßt kristallisieren.

Auf diese Weise wurden schöne, rote Kristalle erhalten in einer Ausbeute von 75% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 170°.

In der Literatur ist ein neutrales Bleisalz der Pikraminsäure[2]) von der Formel $[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb$ bekannt, das als amorpher Niederschlag erhalten worden war und erst durch Umkristallisieren aus Wasser, worin es nur sehr wenig löslich ist, kristallinisch erhalten werden konnte.

Die Literaturangabe konnte bestätigt werden. Das neutrale Bleipikramat wurde aus Natriumpikramat und Bleinitrat als rotbraune, amorphe Masse erhalten. Aus Pikraminsäure und Bleizucker wurde das neutrale Bleipikramat in Form von feinen, roten Nädelchen erhalten.

Darstellung des neutralen Bleisalzes.

$[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb$.

Die Lösung von 4,5 g Pikraminsäure und 0,8 g NaOH in 300 ccm Wasser wurde unter Rühren langsam in die Lösung

---

[1]) Beilstein, (3. Aufl.) II,732.

[2]) Smolka, M. 8, 396 (1888)

von 5 g Bleinitrat in 1000 ccm Wasser eintropfen gelassen. Die Versuchstemperatur betrug 95—100°. Es wurde eine rotbraune, amorphe Masse erhalten.

0,1833 g gaben 0,0922 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_2NHO_2]_2Pb$		Gef.
Pb	34,33	34,36

Dieses neutrale Bleipikramat konnte auch sofort kristallinisch erhalten werden dadurch, daß in die siedende Lösung von 2 g Pikraminsäure in 500 ccm heißem Wasser eine Lösung von 16,5 g Bleizucker in 50 ccm heißem Wasser eingegossen wurde. Auf diese Weise wurden feine rote Nädelchen erhalten.

0,2110 g gaben 0,1065 $PbSO_4$ = 34,48% Pb.

Ueber basische Bleisalze der Pikraminsäure ist in der Literatur nichts bekannt. Es gelang, ein einfach basisches Salz von der Formel $[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ zu erhalten, und zwar als rote, zackige, zusammengewachsene Nadeln. Die Kristallwasserbestimmung ließ sich nicht durchführen.

Ein zweifach basisches Salz der Pikraminsäure, d. h. eine Molekülverbindung von neutralem Bleipikramat mit 2 Mol PbO bezw. $Pb(OH)_2$ konnte nicht erhalten werden.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$.

Die Lösung von 2,1 g Pikraminsäure und 0,8 g NaOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren in die siedende Lösung von 5 g Bleinitrat in 1000 ccm Wasser eintropfen gelassen. Es fielen rote, zackige, zusammengewachsene Nadeln aus.

0,2205 g gaben 0,1574 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$		Gef.
Pb	49,05	48,76

Eine Probe erlitt während 40 Stunden über H_2SO_4 bei 12 mm Druck keinen Gewichtsverlust.

1,8261 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0065 g = 0,36%.

Die Lösung von 2,0 g Pikraminsäure und 0,8 g NaOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren in die siedende Lösung von 5 g Bleinitrat in 1000 ccm Wasser eintropfen gelassen. Das Reaktionsprodukt bestand wieder aus roten, zusammengewachsenen Nadeln.

0,1817 g gaben 0,1299 $PbSO_4$ = 48,84% Pb.

1,6461 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0079 g = 0,48%.

Der letzte Versuch wurde wiederholt. Es wurde dasselbe Reaktionsprodukt erhalten.

0,1869 g gaben 0,1345 $PbSO_4$ = 49,16% Pb.

III. Abschnitt.

Die Bleiverbindungen der Polynitrophenole.

1. Verbindungen mit 2,4,6-Trinitrophenol (Pikrinsäure).

Gemäß der Literatur ist auf die Bleiverbindungen der Pikrinsäure die meiste Arbeit verwandt worden, jedoch ohne daß die Verhältnisse vollkommen geklärt sind. Eine ganze Reihe von Verbindungen sind schon dargestellt und beschrieben, vom neutralen Bleisalz bis zum vierfach basischen.

Neutrales Bleipikrat.

Außer dem wasserfreien neutralen Bleipikrat[1]) sind nicht weniger als 4 verschiedene Hydratformen in der Literatur verzeichnet, nämlich: ein Mono-[2]), ein Di-[3]), ein Tetra-[4]) und ein Pentahydrat[5]).

In einer zusammenfassenden Arbeit von Silberrad und Phillips[1]) heißt es dann auch bezüglich des neutralen Bleipikrats: „The analytical data vary very considerably; they correspond with 1 to 5 molecules of water of crystallisation."

Der Grund, weshalb die Analysendaten für das neutrale Bleipikrat, das in reiner Form sehr leicht zugänglich ist, so sehr voneinander abweichen, ist, wie gefunden wurde, einfach der folgende: Aus der wäßrigen Lösung kristallisiert das neutrale Bleipikrat mit 5 Molekülen Wasser. Beim Liegen an der Luft, noch viel mehr im Exsiccator über Chlorcalcium oder Schwefelsäure, verliert das Pentahydrat 4 Moleküle Wasser und geht so in das Monohydrat über. Das Monohydrat ist bei 80° noch vollkommen beständig, ebenso im Exsiccator über Chlorcalcium und Schwefelsäure. Erst bei 120° verliert das neutrale Bleipikrat das letzte Mol Kristallwasser.

Die beschriebenen Tatsachen gehen aus folgenden Versuchsergebnissen hervor: In einer heißen Lösung von Pikrinsäure wurde die entsprechende Menge Bleioxyd unter Kochen vollständig gelöst. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte das neutrale Bleipikrat in goldgelben Nadeln aus. Diese Nadeln wurden abgesaugt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen. Sie blieben dann an der Luft solange liegen,

---

[1]) Silberrad, Phillips, Soc. 93, 484 (1908)

[2]) Kopp, A. ch. (3) 13, 235 (1845); Kast, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Sprengstoffwesen, 1911, 2, S. 32; Silberrad, Phillips, l. c.

[3]) Tscheltzow, C. r. 101, 382.

[4]) Silberrad, Phillips, l. c.

[5]) Rieckher, Ar. 94, 155.

bis der Alkohol-Aethergeruch eben verschwunden war; dann wurde zur Analyse eingewogen. Die gefundenen Analysenwerte verlangen das Pentahydrat. Als nach mehrstündigem Liegen an der Luft nochmals analysiert wurde, wurde ein höherer Bleigehalt gefunden als bei der ersten Analyse. Das Pentahydrat hatte also Wasser verloren, was auch durch Verblassen der goldgelben Farbe zu erkennen war. Nach mehrtägigem Lagern an der Luft blieb der Bleigehalt konstant: Das Pentahydrat war in das Monohydrat übergegangen, welch letzteres an der Luft und selbst bei 80° beständig ist. Die Hydrate mit 2 und 4 Molekülen Wasser sind also nichts anderes als Gemische von Penta- und Monohydrat und daher aus der Literatur zu streichen.

Die bei 120° getrocknete, wasserfreie Substanz geht beim Lagern an der Luft (14 Stunden) nicht wieder in das Monohydrat über.

Darstellung des neutralen Bleisalzes.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb+5H_2O$.

4,6 g Pikrinsäure und 2,2 g Bleioxyd wurden in 100 ccm Wasser solange gekocht, bis alles Bleioxyd gelöst war. Das Volumen wurde konstant gehalten. Beim Abkühlen kristallisierten goldgelbe Nadeln aus, die mit kaltem Wasser und schließlich mit Alkohol und Aether gewaschen wurden. Die Kristalle wurden an der Luft trocknen gelassen. Sobald der Aether-Alkoholgeruch verschwunden war, wurde analysiert.

0,1786 g gaben 0,0724 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb+5H_2O$		Gef.
Pb	27,50	27,69

0,4712 g, 5 Tage an der Luft getrocknet, verloren im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure kein Kristallwasser, bei 120° 0,0128 g.

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb+H_2O$		Gef.
H_2O	2,64	2,71

0,2575 g, 15 Stunden bei 80° getrocknet, gaben 0,1150 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb+H_2O$		Gef.
Pb	30,38	30,51

0,1314 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0606 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$		Gef.
Pb	31,25	31,50

0,4582 g, bei 120° getrocknet, nahmen während 14 Stunden an der Luft 0,0006 g = 0,13% H_2O auf.

Das neutrale Bleipikrat ist von allen untersuchten Bleiverbindungen am leichtesten in Wasser löslich; ebenso ist es ziemlich löslich in Alkohol und Aceton.

Einfach basisches Bleipikrat.

Marchand[1]) und Laurent[2]) erhielten die Verbindung $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ als glänzende, talkartige Schuppen. Aus den angestellten Versuchen geht hervor, daß das einfach basiche Bleipikrat die Formel $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+H_2O$ hat und somit mit einem Mol Kristallwasser kristallisiert. Im Chlorcalciumexsiccator ist das einfach basische Bleipikrat beständig. Beim Erwärmen auf 150° gibt das einfach basische Bleipikrat 1 Mol H_2O ab, also nur das Kristall-, nicht aber auch das Hydratwasser.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+H_2O$.

Die Lösung von 11,5 g Pikrinsäure und 4 g NaOH in 300 ccm Wasser wurde unter starkem Rühren in die Lösung von 16,5 g Bleinitrat in 300 ccm Wasser in einem Guß eingegossen. Beide Lösungen hatten Zimmertemperatur. Es wurde ein ganz feines, hellgelbes Pulver erhalten.

I. 0,1641 g gaben 0,1078 $PbSO_4$
II. 0,1832 g gaben 0,1206 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+H_2O$		I.	II.
Pb	44,93	44,87	44,97

Die Lösung von 2,5 g Pikrinsäure und 0,8 g NaOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 95—100° in die Lösung von 5 g Bleinitrat in 300 ccm Wasser eintropfen gelassen.

0,2551 g gaben 0,1679 $PbSO_4$ = 44,96% Pb.

0,7664 g, lufttrocken, erlitten über $CaCl_2$ keinen Gewichtsverlust.
0,7664 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0129 g = 1,68%
0,7664 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0140 g = 1,83%
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+H_2O$ erleidet theoretisch bei Abgabe von 1 Mol H_2O einen Gewichtsverlust von 1,95%.

Zweifach basisches Bleipikrat.

In der Literatur ist zunächst eine Molekülverbindung von der Formel $2\,[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3\,PbO+H_2O$[3]) beschrieben, in der auf 2 Mol neutrales Bleipikrat 3 Mol Bleioxyd kommen. Diese Verbindung konnte nicht erhalten werden. Das zweifach basische Bleipikrat ist in der Literatur in zwei Formen bekannt, nämlich als

---

[1]) Marchand, J. pr. (1) 32, 42 (1844)
[2]) Laurent, A. ch. (3) 3, 226 (1841); J. pr. (1) 25, 429 (1841)
[3]) Marchand, J. pr. (1) 32, 42 (1844); Laurent, A. ch. (3) 3, 226, (1841); J. pr. (1) 25, 429 (1841)

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2PbO(+1H_2O?)$ und $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2 + H_2O$, von denen die erstere als gelbrotes Kristallpulver[1]) und letztere „als sehr glänzende Schüppchen“[2]) erhalten wurde.

Bei der Darstellung des zweifach basischen Bleipikrats wurde die Verbindung $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$ erhalten. Es konnten also die Angaben von Marchand bezüglich der letztgenannten Verbindung bestätigt werden.

Die Darstellung des zweifach basischen Bleipikrats gelang in der Weise, daß zu einer Lösung von Pikrinsäure in Wasser, die einen Ueberschuß an Ammoniak enthielt, unter starkem Rühren die entsprechende Menge Bleizucker in wäßriger Lösung zugesetzt wurde. Das Salz wurde in Form gelber Nädelchen erhalten.

Dieselbe Verbindung konnte aus neutralem Bleipikrat und Bleihydroxyd erhalten werden, als die beiden Komponenten in Wasser im Molekularverhältnis 1:1 längere Zeit gekocht wurden. Das Kristall- und Hydratwasser des zweifach basischen Bleipikrats konnte bei 150^0 und 4 mm Druck bestimmt werden.

Das zweifach basische Bleipikrat wurde beim Versuch, es aus Eisessig umzukristallisieren, abgebaut.

Darstellung des zweifach basischen Salzes.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$.

Zu einer Lösung von 4,58 g Pikrinsäure in 500 ccm Wasser, die 3 ccm ca. 30 volumprozentiges Ammoniak enthielt, wurden unter starkem Rühren 7,58 g Bleizucker in 100 ccm Wasser schnell zugesetzt. Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es wurden gelbe Nädelchen erhalten.

I. 0,2846 g gaben 0,2220 $PbSO_4$
II. 0,2283 g gaben 0,1782 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$	Gef. I.	II.
Pb	53,40	53,30	53,32

2 g neutrales Bleipikrat und 0,8 g Bleihydroxyd (Molekularverhältnis 1:1?) wurden in 500 ccm Wasser unter stetem Rühren ca. 10 Stunden gekocht; das Volumen wurde konstant gehalten. Das Reaktionsprodukt bestand aus hellgelb gefärbten Nadeln.

0,2806 g gaben 0,2190 $PbSO_4$ = 53,31% Pb.

Eine geringe Menge zweifach basischen Salzes konnte aus viel Wasser umkristallisiert werden. Es wurden lange, goldgelbe Tafeln erhalten.

---

[1]) Marchand, l. c.
[2]) Marchand, l. c.

0,2028 g gaben 0,1580 $PbSO_4$ = 53,22% Pb.

0,6417 g, lufttrocken, verloren bei 150° und 4 mm Druck 0,0302 g

Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$	Gef.
$3H_2O$ 4,64	4,70

Dreifach basisches Bleipikrat.

Strömholm[1]) erhielt die Molekülverbindung $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3PbO+2^1/_2H_2O$ als gelbrotes Kristallpulver.

Das dreifach basische Bleipikrat konnte sehr leicht rein erhalten werden. Es hat im Gegensatz zur Literaturangabe die Formel $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$.

Man erhält die Molekülverbindung in feinen, gelben Tafeln, wenn man die ammoniakalische Pikrinsäurelösung (Ammoniak im Ueberschuß!) in einem Guß unter Rühren in eine Lösung der entsprechenden Menge Bleizucker eingießt.

Das dreifach basische Bleipikrat konnte auch in Form grober, großer Nadeln erhalten werden, die gut ausgebildete Kristalle darstellten, als in die Lösung der Pikrinsäure, die einen Ueberschuß an Ammoniak enthielt, die entsprechende Menge Bleizucker in fester Form eingetragen wurde. Die Pikrinsäurelösung, die kräftig gerührt wurde und Siedetemperatur hatte, blieb nach dem Eintragen des Bleizuckers anfangs vollkommen klar. Bald schieden sich jedoch die oben beschriebenen groben Kristalle ab.

Die Tatsache, daß das dreifach basiche Bleipikrat, wie überhaupt alle Bleiverbindungen der Pikrinsäure, leicht in Form schön ausgebildeter Kristalle erhalten werden konnte, findet leicht dadurch ihre Erklärung, daß die Bleiverbindungen der Pikrinsäure noch relativ leicht löslich in heißem Wasser sind. Dadurch war es möglich, daß bei dem oben beschriebenen Darstellungsversuch der dreifach basischen Verbindung primär eine übersättigte Lösung entstanden war, aus der dann, ohne daß die Temperatur erniedrigt worden war, die Molekülverbindung in schön kristallisierter und reiner Form ausgeschieden wurde. Abgesehen von den Bleiverbindungen des Trinitro-m-Kresols konnte die erwähnte Art der Darstellung nirgend mehr mit Erfolg angewandt werden, und zwar offenbar deshalb, weil die Molekülverbindungen im allgemeinen eine zu geringe Löslichkeit selbst in heißem Wasser besitzen.

Es wurde auch versucht, durch Anlagerung von Bleihydroxyd an das neutrale Bleipikrat das dreifach basische Salz zu erhalten. Es wurde jedoch nicht das dreifach basische, sondern das zweifach basische erhalten. An das zweifach basische Blei-

[1]) Z. a. Ch. 38, 348 (1904)

pikrat konnte kein Bleihydroxyd mehr addiert werden. Nach 12-stündigem Kochen von 2,2 g zweifach basischem Bleipikrat mit 0,48 g frisch gefälltem Bleihydroxyd in 1000 ccm Wasser war noch unverändertes Bleihydroxyd vorhanden. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten zweifach basisches Salz in langen, goldgelben, glänzenden Tafeln aus.

Günstiger mußten die Verhältnisse für die Bildung reiner, hochbasischer Salze dann liegen, wenn das Bleihydroxyd in löslicher Form angewandt wurde. Aber auch aus Bleiessiglösung und Pikrinsäure konnte dreifach basisches Bleipikrat nicht erhalten werden, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

150 ccm einer Bleiessiglösung, die in 100 ccm ca. 10 g an neutrales Bleiacetat gebundenes Bleioxyd enthielt, wurden mit 0,458 g Pikrinsäure 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der abfiltrierte Rückstand bestand aus hellgelben Tafeln, die mit Nadeln durchsetzt waren, also vermutlich aus 2 verschiedenen Verbindungen.

0,2854 g gaben 0,2351 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot 3Pb(OH)_2$	Gef.
Pb	59,73	56,27

(Für das zweifach basische Bleipikrat berechnen sich 53,40% Pb!) Es wurden stets Gemische der Molekülverbindungen erhalten. Da die Versuche mit Bleiessiglösung in der Hitze ausgeführt wurden, könnte man einwenden, die anfangs gebildeten hochbasischen Salze wären durch das Kochen mit überschüssigem Bleiessig abgebaut worden. Um diesem Einwand zu begegnen, wurde in die kalte Lösung von Pikrinsäure eine ebenfalls kalte Lösung von Bleiessig eingegossen. Darauf wurde sofort scharf abgesaugt und mit heißem Wasser kurz nachgewaschen. Es wurden winzige Kriställchen erhalten, deren Form nicht zu erkennen war. Die Analyse läßt darauf schließen, daß die erhaltenen Kriställchen nicht einheitlich waren.

Da eine Bleizuckerlösung Bleioxyd und Bleihydroxyd leicht unter Bildung basischer Bleiacetate löst, wurde geprüft, ob das dreifach basische Bleipikrat durch Kochen mit Bleizuckerlösung abgebaut würde. Der Versuch zeigte, daß das dreifach basische Bleipikrat gegen eine heiße Lösung von Bleizucker nicht beständig ist.

Weiterhin sollte die Frage entschieden werden, ob dreifach basisches Bleipikrat durch Kohlensäureaufnahme unter Bildung von Bleikarbonat zersetzt würde. Die Versuchsanordnung war folgende: Dreifach basisches Bleipikrat wurde in eine gewogene Kristallisierschale derart eingefüllt, daß der Boden gleichmäßig und in dünner Schicht bedeckt war. Zunächst wurde die Substanz bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dann wurde die

Schale mit der Substanz in einen Exsiccator gestellt, der mit CO_2 gesättigtes Wasser enthielt und selbst mit CO_2 gefüllt war. Von Zeit zu Zeit wurde der Exsiccator von neuem mit CO_2 gefüllt. Die Versuchstemperatur betrug 15—20°.

Aus dem Versuch geht hervor, daß das dreifach basische Bleipikrat durch Kohlensäure in feuchter Atmosphäre nicht zersetzt wird. Die Kristalle zeigten auch unter dem Mikroskop ein unverändertes Aussehen.

Bei 145° und 2 mm Druck gibt das dreifach basische Bleipikrat drei Moleküle Wasser ab. Beim Trocknen war die Substanz dunkelbraun geworden. Die entwässerte Substanz nimmt beim Lagern an der Luft wieder Hydratwasser auf.

Eisessig löst bei Siedetemperatur dreifach basisches Bleipikrat in geringer Menge auf, wobei die Molekülverbindung zerstört wird.

In Essigsäureanhydrid löste sich bei 120—130° nur wenig der Molekülverbindung unter Zischen auf. Auch durch Essigsäureanhydrid wird die Molekülverbindung abgebaut. Im übrigen gilt hinsichtlich der Löslichkeit des dreifach basischen Bleipikrats in anderen Lösungsmitteln das eingangs der Arbeit Gesagte.

Es gelang nicht, mehr als 3 Mol $Pb(OH)_2$ an das neutrale Bleipikrat anzulagern. Laurent[1]) will ein „fünffach basisches pikrinsaures Bleioxyd" (neutrales Pikrat + 4PbO) erhalten haben, das aber nicht rein gewesen sei. Marchand[2]) bestätigt die Angaben von Laurent, bemerkt aber auch, daß der von ihm erhaltene Körper verunreinigt gewesen sei. Die beiden Autoren hatten die Verbindung dadurch erhalten, daß „sie pikrinsaures Ammoniak mit Ueberschuß an Base in eine siedende und verdünnte Auflösung von essigsaurem Bleioxyd eingegossen hatten." Die Versuche von Laurent und Marchand wurden wiederholt, wobei nach den Angaben der beiden Verfasser verfahren wurde. Dabei wurde in einem Falle das zweifach basische Bleipikrat erhalten, jedoch nicht in reiner Form, als die ammoniakalische Pikrinsäurelösung in die Lösung von Bleizucker eintropfen gelassen wurde. Als die Pikrinsäurelösung mit einem Ueberschuß an Ammoniak in die Bleizuckerlösung in einem Guß eingegossen wurde, fiel dreifach basisches Bleisalz aus. Aber auch die Versuche mit Natriumpikratlösung, die einen berechneten Ueberschuß an Natronlauge enthielt und in die Bleizuckerlösung eintropfen gelassen wurde, lieferte kein besseres Resultat. Die

---

[1]) J. pr. (1) 25, 429 (1841)
[2]) J. pr. (1) 32, 44 (1844)

Reaktionsprodukte waren nicht einheitlich, und ihre Analysendaten ließen nicht auf die Bildung eines mehr als dreifach basischen Bleipikrats schließen.

Die Aktiengesellschaft Lignose[1]) in Berlin stellt, wie schon erwähnt wurde, basische Salze von aromatischen Polynitroverbindungen aus den Nitroverbindungen und Bleioxyd dar. U. a. ist ein vierfach basisches Bleipikrat von der Formel $[C_{12}H_4O_{18}N_6Pb_5]$ angeführt, und in der Patentschrift heißt es an einer Stelle: „Weniger als 4 Mol Bleioxyd an 1 Mol Bleipikrat anzulagern gelingt nicht . . . . Dagegen gelingt es, an jede Nitrogruppe des Bleipikrates 1 Mol Bleioxyd anzulagern, wenn in eine heiße, wäßrige Lösung von Bleipikrat 6 Mole Bleioxyd unter Rühren eingetragen werden." Aus der Literatur und den vorliegenden Versuchen geht aber hervor, daß sich an das neutrale Bleipikrat 1, 2 und 3, also weniger als 4, Mole $Pb(OH)_2$ anlagern können, daß aber mehr als 3 Mole Bleihydroxyd nicht addiert werden konnten. Zweifellos sind die in der Patentschrift angeführten Verbindungen keine Individuen, sondern Gemische von basischen Salzen, die stark mit Bleioxyd verunreinigt sind. Angaben über Reinheit und Kristallform der Verbindungen sind in der Patentschrift nicht vorhanden.

Hier möge auch gleich eine andere Veröffentlichung[2]) der Aktiengesellschaft Lignose erwähnt werden — und damit seien ihre Arbeiten abgetan —, wo u. a. ein neutrales Bleisalz der Pikrinsäure und des Trinitroresorcins beschrieben ist. Wie durch Versuche bewiesen werden konnte, kristallisiert sowohl das neutrale Bleipikrat wie auch das neutrale Bleisalz des Trinitroresorcins mit Kristallwasser und nicht wasserfrei, wie die Aktien-Gesellschaft Lignose angibt.

Die Veröffentlichungen der A.-G. Lignose bestätigen also vorzüglich die zu Anfang der Arbeit aufgestellte und auch noch an einzelnen Beispielen bewiesene Behauptung, daß sich Molekülverbindungen von neutralen Bleisalzen mit Bleihydroxyd bei Verwendung von Bleioxyd oder -hydroxyd nicht rein darstellen lassen.

Darstellung des dreifach basischen Salzes.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb \cdot 3Pb(OH)_2$.

In eine siedende Lösung von 9,5 g Bleizucker in 1000 ccm Wasser wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 2,3 g Pikrinsäure + 10 ccm 30 volumprozentiges Ammoniak in 100 ccm Wasser in einem Guß eingegossen. Es fiel sofort ein helloranger Körper aus, mehr oder weniger breite, rechteckförmige Täfelchen.

---

[1]) D. R. P. 407416 (1924); B. 1925, I, 2484.
[2]) D. R. P. 386617 (1922); B. 1924, I, 2632.

I. 0,2140 g gaben 0,1872 $PbSO_4$
II. 0,2998 g gaben 0,2624 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	59,73	59,80	59,79

0,6935 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0223 g

	Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$	Gef.
$3H_2O$	3,89	3,22

Zu ca. 1300 ccm siedendem Wasser, worin 2,3 g Pikrinsäure und 10 ccm conc. Ammoniak gelöst waren, wurden 9,5 g Bleizucker in fester Form auf einmal zugesetzt. Die Lösung blieb anfangs vollkommen klar. Bald jedoch schieden sich dicke, große Nadeln ab, die sehr gut ausgebildete Kristalle darstellten.

0,2198 g gaben 0,1920 $PbSO_4$ = 59,67% Pb.

Der letzte Versuch wurde dreimal wiederholt. Es wurden stets dieselben groben Kristalle erhalten.

1. Wiederholung: 0,1457 g gaben 0,1272 $PbSO_4$ = 59,64% Pb.
2. Wiederholung: 0,1490 g gaben 0,1302 $PbSO_4$ = 59,69% Pb.
3. Wiederholung: 0,2879 g gaben 0,2517 $PbSO_4$ = 59,72% Pb.

0,3527 g, lufttrocken, erlitten während 72 Stunden im Chlorcalciumexsiccator keinen Gewichtsverlust.

0,3987 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure bei 12 mm Druck 0,0018 g = 0,45%.

0,8478 g, lufttrocken, verloren bei 145° und 2 mm Druck 0,0318 g

	Ber. für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$	Gef.
$3H_2O$	3,89	3,75

0,8160 g, bei 145° und 2 mm Druck getrocknet, nahmen an der Luft während ca. 80 Stunden 0,0190 g H_2O auf = 2,33%. Für $[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3PbO$ = 1332,8 errechnet sich daraus eine Gewichtszunahme von 31,0 g, also nicht ganz 2 Mol H_2O.

3,8148 g, bei 50° getrocknet, nahmen während 17 Tagen in feuchter Kohlensäureatmosphäre 0,0082 g an Gewicht zu (0,215%). Da das Molekulargewicht der angewandten Molekülverbindung 1386,8 ist, hätte ein Mol der Verbindung 2,98 g an Gewicht zugenommen. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop ein unverändertes Aussehen.

Ca. 1 g dreifach basisches Bleipikrat (59,72% Pb) wurde mit 150 ccm einer 5-prozentigen Bleizuckerlösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das angewandte Pikrat war zum Teil in Lösung gegangen. Aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen hellgelbe Tafeln mit Nädelchen aus.

0,3007 g gaben 0,2481 $PbSO_4$ = 56,36% Pb.

Das dreifach basische Bleipikrat war also durch das Kochen mit Bleizuckerlösung abgebaut worden.

2. Verbindungen mit 2,4,6-Trinitro-m-Kresol.

Neutrales Bleisalz.

Die entsprechende Menge Bleioxyd löst sich leicht in einer siedenden wäßrigen Lösung von Trinitrokresol auf, aus der beim Erkalten das neutrale Bleisalz in gelbgrünen, faserigen Nädelchen kristallisiert. Man erhält das neutrale Bleisalz ebenfalls bei der Darstellung der einfach basischen Verbindung, wobei sich das neutrale Bleisalz aus dem Filtrat beim Abkühlen ausscheidet.

Das neutrale Bleisalz des Trinitrokresols kristallisiert mit einem Molekül Kristallwasser, wie schon Kast[1]) angibt. Bezüglich des Kristallwassers sagt Kast, daß es sich erst bei Temperaturen über 130° bestimmen lasse. Es wurde aber gefunden, daß das neutrale Bleitrinitrokresylat sein Kristallwasser selbst bei 150° noch nicht abgibt.

Darstellung des neutralen Bleisalzes.

$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb+H_2O$.

Eine Lösung von 2,4 g Trinitrokresol in 300 ccm Wasser wurde mit 1,1 g Bleiglätte bis zur klaren Lösung gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich gelbgrüne, faserige Nädelchen aus.

I. 0,2401 g gaben 0,1018 $PbSO_4$
II. 0,2207 g gaben 0,0940 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb+H_2O$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	29,20	28,96	29,10

1,3065 g, lufttrocken, verloren über H_2SO_4 bei 12 mm Druck 0,0013 g

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb+H_2O$	Gef.
H_2O	2,54	0,1

1,3065 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0029 g 0,22%.
1,3065 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0035 g 0,27%.

Die Angaben von Kast[2]), das neutrale Trinitrokresolblei sei in Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwer löslich, konnten bestätigt werden. Die Löslichkeit des neutralen Salzes wurde in der Weise bestimmt, daß 3,00 g Substanz in 200 ccm absolutem Alkohol bezw. in 200 ccm Wasser in verschlossenem Gefäß bei

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1911, 2, S. 32.
[2]) l. c.

20° 10 Stunden geschüttelt wurden. Der ungelöste Rückstand wurde gewogen, und aus der Differenz wurde die gelöste Substanzmenge ermittelt.

Bestimmung der Löslichkeit in abs. Alkohol.

Einwage	3,00 g
Rückstand	0,06 g
Gelöst	2,94 g

Bei 20° lösen sich also 1,47 g in 100 ccm absolutem Alkohol.

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser.

Einwage	3,00 g
Rückstand	2,43 g
Gelöst	0,57 g

Bei 20° lösen sich also 0,285 g in 100 ccm Wasser.

Einfach basisches Bleisalz.

Ein einfach basisches Bleisalz des Trinitrokresols hat schon Duclos[1]) versucht darzustellen. Bei der Analyse des von ihm erhaltenen Salzes findet er bei einer Einwage von 0,1974 g Substanz 0,1318 g $PbSO_4$, woraus sich ein Bleigehalt von 45,61% ergibt. (Duclos gibt 45,34% an). Demnach hätte das von ihm dargestellte Bleisalz die Formel $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}PbO$. (Beilstein[2]) führt merkwürdigerweise die Formel $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ an, die einen Bleigehalt von 44,45% verlangt.)

Aus dem Natriumsalz des Trinitrokresols mit dem entsprechenden Ueberschuß an Lauge einerseits und Bleinitrat andererseits wurde das einfach basische Bleisalz in Form honiggelber Nadeln erhalten. Wie aus der Analyse hervorgeht, kommt der einfach basischen Bleiverbindung die Formel $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ zu.

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$.

Die Lösung von 2,5 g Trinitrokresol und 0,6 g NaOH in 100 ccm Wasser wurde in die Lösung von 5 g Bleinitrat in 100 ccm Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur betrug 90 — 95°. Es wurden honiggelbe, zusammengewachsene Nadeln erhalten.

0,2341 g gaben 0,1531 $PbSO_4$

[1]) A. 109, 141 (1859)

[2]) Beilstein, IV. Aufl., Bd. VI, S. 387.

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$	Gef.
Pb	44,45	44,68

Im Filtrat kristallisierte beim Abkühlen das neutrale Bleisalz aus.

0,2102 g gaben 0,0896 $PbSO_4$ = 29,12% Pb.

Die Darstellung des einfach basischen Bleisalzes wurde in der angegebenen Weise wiederholt.

0,1523 g gaben 0,0986 $PbSO_4$ 44,22% Pb.

I. 0,7380 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0026 g
II. 0,7380 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0032 g

	Ber. für	Gef.	
	$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$	I.	II.
H_2O	1,93	0,35	0,43

Das einfach basische Trinitrokresolblei gibt also bei 150° das Hydratwasser nicht ab.

Aus dem Filtrat schied sich wiederum das neutrale Bleisalz aus.

0,2434 g gaben 0,1046 $PbSO_4$ = 29,35% Pb.

Zweifach basisches Bleisalz.

Molekülverbindungen von neutralem Trinitrokresolblei mit mehr als 1 Mol PbO bezw. $Pb(OH)_2$ sind in der Literatur nicht bekannt. Es gelang, ein zweifach basisches Salz von der Formel $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot 2Pb(OH)_2$ zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in schönen, dunkelgelben Säulen.

Darstellung des zweifach basischen Salzes.

$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot 2Pb(OH)_2$.

Die Lösung von 2,43 g Trinitrokresol und 1,6 g NaOH in in 100 ccm Wasser wurde unter Rühren in die Lösung von 8 g Bleinitrat in 500 ccm Wasser eintropfen gelassen. Die Temperatur betrug 95—100°. Es wurden gelbe Kriställchen erhalten.

I. 0,2241 g gaben 0,1735 $PbSO_4$
II. 0,2495 g gaben 0,1933 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
	$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot 2Pb(OH)_2$	I.	II.
Pb	52,90	52,89	52,92

Der letzte Versuch wurde wiederholt. Es fielen schöne, dunkelgelbe Kristalle aus.

0,2681 g gaben 0,2080 $PbSO_4$ 53,00% Pb.

Dreifach basisches Bleisalz.

Eine dreifach basische Verbindung konnte nicht rein erhalten werden. Bei 10 Darstellungsversuchen des dreifach ba-

sischen Bleisalzes wurden nur zweimal Körper erhalten, deren Analysenwerte auf eine dreifach basische Verbindung stimmen. Aber auch diese beiden Produkte waren nicht rein, und ob tatsächlich ein dreifach basisches Salz, wenn auch verunreinigt, vorgelegen hat, konnte nicht entschieden werden. Aus Trinitrokresol und der entsprechenden Menge Bleiglätte konnte keine reine Verbindung erhalten werden. Auch aus Trinitrokresol und überschüssiger Bleiessiglösung konnte kein einheitlicher reiner Körper dargestellt werden.

Darstellungsversuche eines dreifach basischen Salzes.

2,43 g Trinitrokresol und 4,46 g Bleiglätte wurden in 750 ccm Wasser 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Rückstand bestand aus Bleioxyd, würfelförmigen gelben Kristallen und aus gelben Nadeln; er wurde deshalb nicht weiter untersucht.

Die Lösung von 2,43 g Trinitrokresol und 1,6 g NaOH in 100 ccm Wasser wurde in die Lösung von 8 g Bleizucker in 500 ccm Wasser unter Rühren bei 95—100° eintropfen gelassen. Es fielen grüngelbe Nädelchen aus, die mit einem amorphen braunen Körper verunreinigt waren.

0,2027 g gaben 0,1743 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot Pb(OH)_2$	Gef.
Pb 58,57	58,74

Die Lösung von 2,43 g Trinitrokresol und 1,6 g NaOH in 200 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 95—100° in die Lösung von 10 g Bleizucker in 1000 ccm Wasser eintropfen gelassen. Nach dem Filtrieren und Erkalten schieden sich winzige Nädelchen aus.

I. 0,2813 g gaben 0,2391 $PbSO_4$
II. 0,2335 g gaben 0,1983 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb \cdot 3Pb(OH)_2 + H_2O$	Gef. I.	Gef. II.
Pb 57,77	58,06	58,01

Bei einer Reihe anderer Darstellungsversuche des dreifach basischen Bleitrinitrokresols wichen die Analysenwerte erheblich von dem für das dreifach basische Salz berechneten Werte ab.

Vierfach basisches Bleisalz.

Eine Molekülverbindung von neutralem Bleitrinitrokresol mit 4 Mol Bleihydroxyd wurde in Form feiner citronengelber Nädelchen in folgender Weise erhalten:

7,58 g Bleizucker wurden in 1000 ccm Wasser gelöst und die Lösung zum Sieden erhitzt. Zu dieser siedenden Lösung wurden unter sehr starker Rührung (ca. 1500 Touren p. m.)

2,43 g Trinitrokresol und ein Ueberschuß an Ammoniak in 100 ccm Wasser in einem Guß zugesetzt. Dann wurde noch ca. 5 Minuten bei Siedetemperatur gerührt. Es schieden sich hellgelbe citronenfarbige Nädelchen aus.

I. 0,2698 g gaben 0,2454 $PbSO_4$
II. 0,2255 g gaben 0,2058 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
	$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}4Pb(OH)_2$	I.	II.
Pb	62,55	62,16	62,34

Aus dem Filtrat schieden sich noch grüngelbe Nädelchen aus.

0,2288 g gaben 0,2086 $PbSO_4$ = 62,28% Pb.

Der letzte Versuch wurde wiederholt. Es wurde dasselbe Reaktionsprodukt erhalten.

0,3072 g gaben 0,2798 $PbSO_4$ = 62,22% Pb.

3. Verbindungen mit 2,4,6-Trinitroresorzin (Styphninsäure).

Von den mehrwertigen nitrierten Phenolen wurde nur die Styphninsäure hinsichlich ihrer Bleiverbindungen untersucht.

Neutrales Bleisalz.

Das neutrale Bleisalz der Styphninsäure wird nach E. von Herz[1]) technisch hergestellt und als Zündsatz verwandt. Bei der technischen Herstellung wird es in schönen würfelförmigen, gelben, reinen Kristallen erhalten. Daher konnte auf seine Darstellung verzichtet werden. Das neutrale Bleistyphnat kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser. Bei 120° ist das Salz beständig; bei 150° gibt es im Gegensatz zum neutralen Bleitrinitrokresol das Kristallwasser ab, wie aus folgenden Versuchsergebnissen hervorgeht:

I. 1,4581 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0029 g
II. 1,4581 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0595 g

	Ber. für	Gef.	
	$[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb + H_2O$	I.	II.
H_2O	3,84	0,2	4,08

Einfach basisches Bleisalz.

Böttger-Will[2]) stellten die Verbindung $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}Pb(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ dar, die sie als hellgelben, flockigen Niederschlag erhielten.

Bei der Darstellung des einfach basischen Bleistyphnats ergab sich zunächst, daß die Verbindung im Gegensatz zur Literatur-

[1]) D. R. P. 285902 (1914)
[2]) A. 58, 280 (1846)

angabe kein Kristallwasser enthält und somit die Formel $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ hat, ferner, daß diese Molekülverbindung in zwei verschiedenen Modifikationen existiert, nämlich in einer gelben und in einer roten Form. Beide Formen haben dieselbe Zusammensetzung. Außer in der Farbe sind sie auch im spezifischen Gewichte voneinander unterschieden. Die beiden Formarten konnten nicht ineinander umgewandelt werden. Sowohl die rote wie auch die gelbe Form ist bei längerem Erhitzen in siedendem Wasser beständig. Auch durch Zusatz von wenig der anderen Form zur siedenden Aufschlämmung wird keine Umwandlung herbeigeführt. Bei der Darstellung des einfach basischen Bleistyphnats wurde immer nur die eine oder die andere Form erhalten, nie ein Gemisch beider Formarten. Die gelbe Form wurde aus Styphninsäure und der berechneten Menge Natronlauge und Bleinitrat bei 95—100° in Form hellgelber, filziger Fasern erhalten. Die Darstellung der roten Modifikation gelang nur dann, wenn die Lösung der Styphninsäure mit der berechneten Menge Natronlauge zu Beginn der Fällung nur ganz langsam in die Bleinitratlösung eintropfen gelassen wurde. Zweckmäßig ist es noch, sobald sich ein Niederschlag abzuscheiden beginnt, das Zutropfen der alkalischen Styphninsäurelösung für ca. 10 Minuten zu unterbrechen. Im übrigen wurde wie folgt verfahren:

Darstellung des einfach basischen Salzes.

$[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}Pb(OH)_2$.

Gelbe Modifikation.

Die Lösung von 2,45 g Styphninsäure und 1,6 g NaOH in 150 ccm Wasser wurde unter Rühren bei 95—100° in die Lösung von 10 g Bleinitrat in 250 ccm Wasser eintropfen gelassen. Es schieden sich faserige, hellgelbe Kriställchen aus.

0,2526 g gaben 0,2222 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}Pb(OH)_2$		Gef.
Pb	59,94	60,09

Der Versuch wurde wiederholt. Es wurden wiederum gelbe, filzige Nädelchen erhalten.

0,2881 g gaben 0,2526 $PbSO_4$ = 59,89% Pb.

0,6944 g, lufttrocken, verloren bei 145° und 4 mm Druck 0,0003 g = 0,043%.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab den Wert 3,878.

Rote Modifikation.

Die Lösung von 12,2 g Styphninsäure und 8,0 g NaOH in 400 ccm Wasser wurde bei 60—70° in die Lösung von 35 g

Bleinitrat in 350 ccm Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Es wurden rote Nädelchen erhalten.

0,1996 g gaben 0,1752 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	Gef.
Pb	59,94	59,96

Die Darstellung der roten Form des einfach basischen Bleistyphnats wurde zweimal in der beschriebenen Weise wiederholt. Es wurden stets rote Nädelchen wie beim ersten Versuch erhalten.

1. Wiederholung: 0,2056 g gaben 0,1800 $PbSO_4$ = 59,81% Pb.
2. Wiederholung: 0,2042 g gaben 0,1790 $PbSO_4$ = 59,88% Pb.

0,9520 g, lufttrocken, verloren bei 145° und 2 mm Druck 0,0015 g = 0,17%.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts ergab im Mittel von 2 Bestimmungen den Wert 4,059.

Zweifach basisches Bleisalz.

Die Molekülverbindung von neutralem Bleistyphnat mit 2 Molekülen Bleihydroxyd wurde nicht rein erhalten, sodaß nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob die Formel $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}2Pb(OH)_2$ oder $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}2Pb(OH)_2 + H_2O$ die richtige ist.

Darstellung des zweifach basischen Salzes.

$[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}2Pb(OH)_2(+H_2O?)$.

2,45 g Styphninsäure und 2,4 g NaOH, die in 150 ccm Wasser gelöst waren, wurden in die Lösung von 12 g Bleizucker in 250 ccm Wasser bei 95—100° unter Rühren eintropfen gelassen.

0,2260 g gaben 0,2162 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}2Pb(OH)_2 + H_2O$	Gef.
Pb	65,39	65,35

Die Wiederholung des Versuches ergab hellgelbe Nädelchen.

0,2441 g gaben 0,2362 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}2Pb(OH)_2$	Gef.
Pb	66,65	66,10

1,6072 g, lufttrocken, verloren bei 145° und 4 mm Druck 0,0093 g = 0,58%.

Der Darstellungsversuch des zweifach basischen Bleisalzes wurde unter sonst gleichen Bedingungen mit 2,5 g Styphninsäure wiederholt.

0,1733 g gaben 0,1649 $PbSO_4$ = 65,00% Pb.
0,1900 g gaben 0,1802 $PbSO_4$ = 64,79% Pb.

Der letzte Versuch wurde nochmals wiederholt. Es wurde ein hellgelber Niederschlag erhalten.

0,2205 g gaben 0,2158 $PbSO_4$ = 66,85% Pb.

0,2608 g gaben 0,2554 $PbSO_4$ = 66,90% Pb.

Bei einer nochmaligen Wiederholung wurden winzige, hellgelbe Kriställchen erhalten.

0,2289 g gaben 0,2209 $PbSO_4$ = 65,93% Pb.

Dreifach basisches Bleisalz.

Das dreifach basische Bleistyphnat wurde in äußerst feinkristalliner Form erhalten. Aus der Bleibestimmung geht hervor, daß die Verbindung die Zusammensetzung $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$ hat. Das Hydratwasser ließ sich bei 150° und 2 mm Druck nicht vollständig bestimmen.

Es gelang nicht, das dreifach basische Bleistyphnat in grobkristalliner Form zu erhalten. Die bei der Darstellung des dreifach basischen Bleipikrats in grobkristalliner Form angewandten Methoden führten hier zu keinem Ergebnis. Der Grund ist wohl der, daß die Bleiverbindungen der Styphninsäure in Wasser schwerer löslich sind als die Bleiverbindungen der Pikrinsäure. Aus Bleiessig und Styphninsäure konnte keine reine Verbindung erhalten werden. Beim längeren Kochen der beiden Komponenten wurden winzige gelbe Kriställchen erhalten, die zum größten Teil aus einfach basischem Salz bestanden, das mit höher basischem verunreinigt war.

Darstellung des dreifach basischen Salzes.

$[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$.

Die Lösung von 2,45 g Styphninsäure in 150 ccm Wasser, die einen Ueberschuß an Ammoniak enthielt, wurde in einem Guß unter Rühren in die Lösung von 15,16 g Bleizucker in 300 ccm Wasser eingegossen. Die Temperatur betrug 95—100°. Es wurden zitronengelbe, äußerst feine Nädelchen erhalten.

0,2094 g gaben 0,2157 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$		Gef.
Pb	70,61	70,36

Die Lösung von 2,45 g Styphninsäure mit einem Ueberschuß an Ammoniak wurde in einem Guß unter Rühren bei 95—100° in die Lösung von 15,16 g Bleizucker in 1500 ccm Wasser eingegossen. Es wurde noch 90 Min. bei 95—100° nachgerührt. Es fielen wieder ganz feine gelbe Kriställchen aus.

0,2664 g gaben 0,2744 $PbSO_4$ = 70,36% Pb.

Hier, wie beim Versuch vorher, wurde beobachtet, wie zuerst ein orange Körper ausfiel, der aber sofort eine hellgelbe Farbe annahm.

2,2513 g, lufttrocken, verloren bei 145° und 4 mm Druck 0,0360 g

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb \cdot 3Pb(OH)_2$	Gef.
H_2O . 4,60	1,60

Das dreifach basische Bleistyphnat wird durch Kochen mit Bleizucker- und Bleiessiglösung abgebaut, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht:

Ca. 2 g dreifach basisches Bleistyphnat wurden in einer 5%igen Bleizuckerlösung 6 Stunden gekocht. Aus dem Filtrat fiel beim Abkühlen nichts aus.

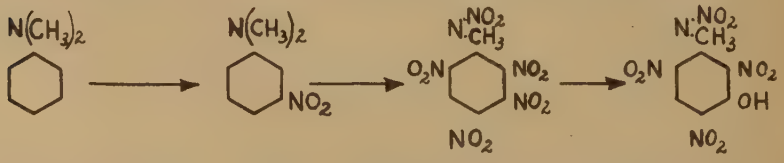
0,2163 g gaben 0,2042 $PbSO_4$ = 64,49% Pb.

Ca. 2 g dreifach basisches Bleistyphnat wurden mit einer Bleiessiglösung gekocht.

0,2577 g gaben 0,2428 $PbSO_4$ = 64,36% Pb.

4. Die Verbindungen mit 2,4,6-Trinitro-3-methyl-nitramidophenol.

Die Darstellung dieses Nitrokörpers erfolgt in der Weise, daß Dimethylanilin zunächst zum m-Nitrodimethylanilin nitriert wird, das dann weiter in das Tetranitrophenylmethylnitramin übergeführt wird. Aus diesem Tetranitrophenylmethylnitramin läßt sich die zur Methylnitramingruppe metaständige Nitrogruppe verseifen, und man erhält Trinitromethylnitramidophenol.



Im einzelnen wurde nach Romburgh[1]) und Schepers[2]) wie folgt verfahren:

120 g Dimethylanilin wurden in 2400 ccm Schwefelsäure (1,84) gelöst und die Lösung abgekühlt. Dann wurde tropfenweise unter starkem Rühren eine Mischung von 144 g Salpetersäure (1,52) und 720 g Schwefelsäure (1,84) hinzugefügt. Die Temperatur wurde unter — 2° gehalten, und es wurde bei dieser Temperatur noch 1 Stunde nachnitriert. Die auf diese Weise erhaltene Mischung von m- und p-Nitrodimethylanilin wurde nun in 1200 ccm Salpetersäure (1,52) unter 20° langsam eingegossen und ca. 1 Woche bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das in Salpetersäure schwer lösliche Tetranitrophenylmethylnitramin war dann auskristallisiert, während das symmetrische Trinitrophenyl-

[1]) Rec. trav. chim. Pays Bas 8, 276; C. 89, II, 365.

[2]) Verslagen Kon. Akad. van Wetenschapen XXII, 293 (Amsterdam 1913)

methylnitramin gelöst blieb. Es wurde auf Nitroseide abgesaugt und mit 80-, 60-, 40- und 20%iger Schwefelsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen.

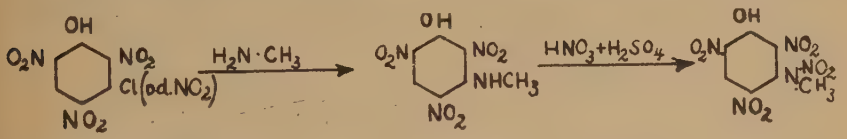
Ausbeute: 149 g F. P. 145,0—145,4°.

Zur Darstellung des Trinitromethylnitramidophenols wurden 143 g des erhaltenen Rohproduktes in 3 Liter Wasser solange am Rückflußkühler gekocht, bis alles gelöst war und keine nitrosen Dämpfe mehr entwichen. Dann wurde filtriert, und beim Erkalten schied sich das Phenol in feinen gelben Kriställchen ab.

Ausbeute: 102 g F. P. 172,0—172,6° u. Zers.

Das Trinitromethylnitramidophenol kristallisiert ohne Kristallwasser.

J. J. Blanksma[1]) hatte das Trinitromethylnitramidophenol nach folgendem Schema erhalten:



und beschreibt es als farblose Kristalle, die bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

Hatte somit Blanksma die Konstitution des Trinitromethylnitramidophenols durch Aufbau des Körpers bewiesen, so sollte der Konstitutionsbeweis auch durch Abbau, und zwar durch Ueberführung in Styphninsäure erbracht werden. Die zur OH-Gruppe metaständige Methylnitramidogruppe läßt sich nämlich durch OH ersetzen und man erhält so Styphninsäure. Die erhaltene Styphninsäure wurde durch den Schmelzpunkt, durch Mischschmelzpunkt sowie durch Ueberführung in das charakteristische neutrale Bleisalz identifiziert, und damit wurde die Konstitution des Trinitromethylnitramidophenols bestätigt und eindeutig bestimmt.

Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

58 g Trinitromethylnitramidophenol wurden in 1200 ccm einer 1%igen Natronlauge ca. 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert und eingedampt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisierte. Es wurde durch längeres Behandeln mit conc. Schwefel- und Salpetersäure sowie schließlich durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

F. P. des Reaktionsproduktes: 174,9—175,6°

F. P. von reiner Styphninsäure: 176,4—177,6°

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays Bas 21, 254; C. 1902, II, 519.

F. P. der Mischung von reiner Styphninsäure mit dem Reaktionsprodukt im Verhältnis 1 : 1 175,5—176,0°.

5 g des Reaktionsproduktes wurden mit 0,7 g Magnesiumoxyd in 100 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung wurde bei 60—70° eine Lösung von 7,5 g Bleinitrat in 75 ccm Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Es fiel ein schön kristallinisches, gelbbraunes Salz aus.

I. 0,2296 g gaben 0,1489 $PbSO_4$
II. 0,3036 g gaben 0,1972 $PbSO_4$

	Ber. für $[C_6H(NO_2)_3O_2]Pb+H_2O$	Gef. I.	Gef. II.
Pb	44,25	44,30	44,37

Das Trinitromethylnitramidophenol war also in Styphninsäure übergeführt worden, gemäß der Gleichung:

Neutrales Bleisalz.

Das neutrale Bleisalz des Trinitromethylnitramidophenols zeigte ganz unerwartete Eigenschaften. Es ist ausgezeichnet durch seine leichte Löslichkeit in Wasser, die so groß ist, daß das Salz nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Beim Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad wie auch beim langsamen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum schied sich das Bleisalz stets als Syrup ab. In absolutem Alkohol, Aceton, Eisessig ist das neutrale Bleisalz ebenfalls sehr leicht löslich. In einer Mischung von Aether und Kohlensäureschnee erstarrt die alkoholische Lösung zu einem Syrup. Beim Abkühlen der Lösung in Aceton mit Aether-Kohlensäure blieb die Lösung unverändert klar. Aus der Lösung in Eisessig schied sich beim Verdampfen des Lösungsmittels das Bleisalz syrupös aus. In Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol ist das neutrale Bleisalz nicht löslich. Beim Versuch, das Bleisalz aus der Lösung in Alkohol oder Aceton mit Benzol auszufällen, wurde der Körper stets als Syrup abgeschieden.

Beim Trocknen wird das syrupöse Salz spröde. Der getrocknete Körper ist nicht hygroskopisch.

Darstellung des neutralen Bleisalzes.

$[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb+2H_2O$.

In der heißen Lösung von 3 g Trinitromethylnitramido-

phenol in 100 ccm Wasser wurden 1,1 g Bleioxyd gelöst. Beim Abdampfen zur Trockne schied sich das Bleisalz in öliger Form aus. Das Reaktionsprodukt wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

I. 0,8428 g gaben 0,3000 $PbSO_4$

II. 0,8168 g gaben 0,2870 $PbSO_4$

	Ber. für	Gef.	
$[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb + 2H_2O$		I.	II.
Pb	24,46	24,32	24,00

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann.

Angewandte Menge Eisessig : 25,27 g

Gefrierpunkt des Lösungsmittels : 1,069°

Einwage : 4,146 g

Gefrierpunkt der Lösung : 0,302°

$t_0 - t_1$: 0,767°

$$M = \frac{39{,}0 \times 100 \times 4{,}146}{0{,}767 \times 25{,}27} = 834{,}2$$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb + 2H_2O$	Gef.
847,2	834,2

Basische Bleisalze.

Ein einfach basisches Bleisalz konnte nicht rein erhalten werden.

Das zweifach basische Bleisalz, das noch ziemlich löslich in heißem Wasser ist, schied sich in gelben Kriställchen aus. Das Hydratwasser konnte bei 150° bestimmt werden.

Bei den Versuchen, eine dreifach basische Verbindung darzustellen, wurden stets verschiedene Analysenwerte erhalten, sodaß nicht entschieden werden konnte, mit wieviel Molekülen H_2O die Verbindung kristallisiert.

Darstellung des zweifach basischen Bleisalzes.

$[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb \cdot 2Pb(OH)_2$.

Die Lösung von 3,03 g Trinitromethylnitramidophenol und 1,2 g NaOH in 150 ccm Wasser wurde in die heiße Lösung von 5 g Bleinitrat in 500 ccm Wasser eingegossen. Nach dem Filtrieren und Erkalten fielen hellgelbe Nädelchen aus.

0,2056 g gaben 0,1436 $PbSO_4$

Ber. für $[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb \cdot 2Pb(OH)_2$		Gef.
Pb	48,05	47,71

1,9092 g, lufttrocken, verloren über Schwefelsäure im Vacuum 0,0361 g = 1,9% H_2O.

1,9092 g, lufttrocken, verloren bei 120° 0,0433 g = 2,27% H_2O.
1,9092 g, lufttrocken, verloren bei 150° 0,0559 g = 2,93% H_2O.
Ber. für $[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2$
$2H_2O$ 2,78

Bei der Wiederholung des letzten Versuches wurden dieselben hellgelben Kriställchen erhalten.
0,1855 g gaben 0,1302 $PbSO_4$ 47,95% Pb.

Uebersichtstabelle.

In der linken Spalte stehen die in der Literatur angeführten Verbindungen, in der rechten Spalte die dargestellten. Die hinter den Formeln stehenden, eingeklammerten Zahlen geben die Seite an, auf der die betreffende Verbindung zu finden ist.

Bleiverbindungen der Mononitrophenole.

o-Nitrophenol.

$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	(11)	$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	(11)
$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2{\cdot}2PbO$	(11)		

m-Nitrophenol.

$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	(12)		
$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}PbO$	(12)	$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}PbO$ (?)	(12)
$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}2PbO{\cdot}C_6H_4NO_2OPbOH$	(12)		

p-Nitrophenol.

$2[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}C_6H_4NO_2OH$	(13)	$3[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}C_6H_4NO_2OH$	(13)
$4[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}C_6H_4NO_2OH$	(13)		
$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+4H_2O$	(13)	$[C_6H_4NO_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+1^1/_2H_2O$	(15)

Bleiverbindungen der Dinitrophenole.

2,6-Dinitrophenol.

$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb{\cdot}PbO$	(16)	$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	(16)

2,4-Dinitrophenol.

$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+4H_2O$	(17)	$[C_6H_3(NO_2)_4O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+4H_2O$	(17)

3,5-Dinitrophenol.

		$[C_6H_3(NO_2)_2O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+^1/_2H_2O$	(18)

Pikraminsäure.

$[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb$	(19)	$[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_2Pb$	(19)
		$[C_6H_2(NO_2)_2NH_2O]_4Pb{\cdot}Pb(OH)_2$	(20)

Bleiverbindungen der Polynitrophenole.

Pikrinsäure.

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$ (21)
$+H_2O$ (21)
$+2H_2O$ (21)
$+4H_2O$ (21)
$+5H_2O$ (21)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ (23)
$2[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3PbO+H_2O$ (23)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2PbO(+H_2O?)$ (24)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$ (24)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3PbO+2^1/_2H_2O$ (25)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}4PbO$ (27)

$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb$ (21)
$+H_2O$ (21)
$+5H_2O$ (21)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+H_2O$ (23)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2+H_2O$ (24)
$[C_6H_2(NO_2)_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$ (25)

Trinitrokresol.

$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb+H_2O$ (30)
$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}PbO$ (31)

$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb+H_2O$ (30)
$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ (31)
$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2$ (32)
$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$
$(+H_2O?)$ (33)
$[C_6H(NO_2)_3CH_3O]_2Pb{\cdot}4Pb(OH)_2$ (33)

Styphninsäure.

$C_6H(NO_2)_3O_2Pb+H_2O$ (34)
$C_6H(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2+^1/_2H_2O$ (34)

$C_6H(NO_2)_3O_2Pb+H_2O$ (34)
$C_6H(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ gelbe Mod. (35)
$C_6H(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}Pb(OH)_2$ rote Mod. (35)
$C_6H(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2(+H_2O?)$ (36)
$C_6H(NO_2)_3O_2Pb{\cdot}3Pb(OH)_2$ (37)

Trinitromethylnitramidophenol.

$[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb+2H_2O$ (40)
$[C_6H(NO_2)_3(NCH_3NO_2)O]_2Pb{\cdot}2Pb(OH)_2$ (41)

Zusammenfassung.

1. Die in der Literatur bekannten Bleiverbindungen von Nitrophenolen wurden zum Teil bestätigt; andere Literaturangaben wurden berichtigt; verschiedene in der Literatur angeführte Bleiverbindungen der Nitrophenole konnten nicht erhalten werden; ihre Existenz ist mindestens zweifelhaft. In der Literatur nicht bekannte Verbindungen wurden neu dargestellt. Die bekannten und die dargestellten Verbindungen sind in der vorstehenden Uebersichtstabelle zusammengestellt.

2. Alle untersuchten Bleiverbindungen der Nitrophenole sind in Wasser mehr oder weniger schwer löslich bezw. unlöslich. Die Löslichkeit von Verbindungen, die sich vom selben Nitrophenol ableiten, fällt mit steigendem Bleigehalt. Bessere Lösungsmittel als Wasser wurden nicht gefunden.

3. Alle untersuchten Verbindungen sind gefärbt (hellgelb bis rotbraun). Der Schmelzpunkt liegt über dem Zersetzungspunkt. Die Zersetzung erfolgt mehr oder weniger explosionsartig.

4. Alle untersuchten basischen Bleiverbindungen der Nitrophenole gehören, soweit sie einwandfrei identifiziert werden konnten, dem $Pb(OH)_2$-Typus an, d. h. es sind Molekülverbindungen von Bleihydroxyd mit den neutralen Bleisalzen.

5. Als beste Darstellungsmethode der basischen Bleisalze ergab sich die des doppelten Umsatzes der Natriumsalze der Nitrophenole mit einem entsprechenden Ueberschuß an Natronlauge einerseits mit einem Bleisalz, Bleinitrat oder Bleizucker, andererseits. Die in der Literatur angegebene Darstellungsmethode aus Nitrophenol und Bleioxyd konnte nicht befriedigen.

6. Die Mononitrophenole bilden, abgesehen von der Verbindung des p-Nitrophenols $3[C_6H_4(NO_2)O]_2Pb \cdot C_6H_4(NO_2)OH$, nur einfach basische Bleisalze.

7. Das 2,6-, das 2,4- und das 3,5-Dinitrophenol bilden übereinstimmend und wie die Mononitrophenole nur einfach basische Bleisalze. Die in das Mononitrophenolmolekül eingeführte zweite Nitrogruppe hat also scheinbar keinen direkten Einfluß auf die Addition von Bleihydroxyd. Die Pikraminsäure bildet außer dem einfach basischen Bleisalz auch ein neutrales.

8. Das Bildungsvermögen von basischen Bleisalzen ist bei den Polynitrophenolen am meisten ausgeprägt. Eine direkte Beziehung zwischen addierten Bleihydroxydmolekülen und den im Nitrophenol vorhandenen Nitrogruppen ist auch hier nicht zu erkennen. Danach scheint es, daß für die Bildung basischer

Bleisalze von Nitrophenolen die Nitrogruppen nicht direkt verantwortlich sind, sondern das durch die Nitrogruppen acidifizierte Phenol als solches, dessen neutrale Bleisalze, genau wie die Bleisalze der anorganischen Säuren, noch Bleihydroxyd zu addieren vermögen.

9. Die Konstitution des Trinitromethylnitramidophenols wurde durch Abbau bewiesen.

10. Die basischen Bleisalze scheinen einigen Beispielen gemäß durch Bleizucker- und Bleiessiglösung abgebaut zu werden.

11. Die Haftfestigkeit des Kristall- bezw. Hydratwassers ist bei den einzelnen Verbindungen verschieden. Ein Unterschied in der Haftfestigkeit des Kristallwassers und der des Hydratwassers wurde im allgemeinen nicht beobachtet.

Vorstehende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Zündhütchenfabrik in Troisdorf der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Direktion der Zündhütchenfabrik für das freundliche Entgegenkommen und insbesondere Herrn Dr. ing. Friederich, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, für seine wertvollen Anregungen und das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Pfeiffer und Herrn Prof. Dr. Dilthey für ihre bereitwillige Unterstützung und freundlichen Ratschläge herzlichst zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Wippenhohn, römisch-katholischer Religion, bin am 18. April 1902 in Troisdorf als Sohn des Postassistenten Peter Wippenhohn geboren. Von meinem 6. bis 14. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule in Troisdorf, darauf von Quarta ab das Gymnasium in Siegburg, das ich Ostern 1923 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommersemester 1923 ab widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität in Bonn. Im Wintersemester 1924/25 bestand ich mein erstes, im Wintersemester 1925/26 mein zweites Verbandsexamen. Seit dem 8. Februar 1926 bin ich als Laboratoriumsassistent im Wissenschaftlichen Laboratorium der Zündhütchen-Fabrik, Troisdorf, der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff-A.-G. Köln, tätig.

*

Tag der mündlichen Doktorprüfung: 30. 11. 1927.